溶融珪酸塩の電気伝導度におよぼす弗化物の影響*

伊 藤 尚** 柳ヶ瀬 勉**
杉之原 幸 夫** 宮 崎 信 義**

Hisashi Ito, Tsutomu Yanagase, Yukio Suginoara and Nobuyoshi Miyazaki : Effect of Metallic Fluoride on Electrical Conductivity of Lead Silicate Melts. The electrical conductivity of molten lead silicates containing one of various fluorides as a third component has been measured in order to make clear the effect of fluorides on the structure of molten slags.

The four-terminal method was used for the electrical circuit, comparing a potential drop across the cell with that of the standard resistor by means of a cathode ray oscillograph.

According to the results obtained, the conductivity increases with increasing temperature and fluoride content. In the acid melts, the conductivity contribution of fluoride is more than that of oxide at equimolar composition, but not remarkable in basic melts. When fluoride is added to the silicate melts, the following reaction may be considered to take place:

From the result of experiment as well as the calculation of free energy change of the above reaction, an appreciable amount of SiF_4 is found to produce, when PbF_2 and AlF_3 are used. The mechanism of increasing conductivity when fluorides are added to silicate melts is also discussed.

(Received September 17, 1966)

I. 緒 言

溶融珪酸塩の電気伝導度は易動度の大きい陽イオンの挙動を調べるのに重要であり、ひいては溶融状態の構造を明らかにする手がかりとなる。溶融珪酸塩類の電気伝導度はBockris⁽¹⁾らの研究があり塩基生金属酸化物添加により活性化エネルギーが減少する結果を得ている。本実験に用いたPbO-SiO₂系に関しては筆者⁽²⁾らがSiO₂ 33.3 mol%, SiO₂ 50 mol%のところ組成-電導度曲線が不連続になることを見出しており、さらにこの系に第3成分として各種酸化物を添加した電気伝導度を測定した結果1価および2価の金属酸化物はイオン半径との間にそれぞれ直線関係が成立することを見出している⁽³⁾。本実験においては溶融珪酸鉛におよぼす弗化物の影響を調べるため、PbO-SiO₂系に弗化物を添加して電気伝導度を測定した。

II. 実 験 方 法

1. 試 料

試薬のうちSiO₂には水晶粉末(-150 mesh)を他は特級試薬を使用した。PbO-SiO₂系組成で塩基性側および酸性側としてそれぞれSiO₂ 40 mol%およびSiO₂ 60 mol%を選び、まづ2元系珪酸鉛を調整し、これを100 mesh以下に粉碎後、弗化物を所定の割合に添加して白金ルツボ中にて溶融攪拌して電気伝導度を測定した。

2. 実験装置

** 九州大学工学部 (The Faculty of Engineering, Kyusyu University, Fukuoka)

* 1965年10月本会秋期大会に発表

(1) J. O'M. Bockris et al: Discuss. Faraday. Soc., 4 (1948), 265.

(2) 伊藤, 柳ヶ瀬: 日本鉱業会誌, 72 (1956), 457.

(3) 杉之原: 九州鉱山学会誌, 31 (1963), 156.

電気伝導度測定に用いた回路はFig.1 (a) に示すようにブラウン管オシロにより、標準抵抗と電極間抵抗とを比

Fig.1 Apparatus for measurement of electrical conductivity.

較することによつて電極間の抵抗を求め、別に測定した容器定数を用いて比電導度を算出した。電極はFig.1 (b)のように直径15 mm, 高さ5 mmの白金リングと白金線を用いた。

3. 実験操作

試料を直径30 mm, 深さ40 mmの白金ルツボに入れ溶融し、どの試料についても1000°Cにて電極を正確にルツボの中心に一定深さ6 mmだけ浸漬後、測定温度に約15分間保持して測定した。容器定数の決定は0.1 NKCl solを用いて行なつたため高温においては電極、ルツボ、試料の膨張などにより容器定数が変化し誤差の原因となるがこれらによる誤差は相打ちしあうように作用し、結果的にはそれほど大きな誤差とはならない。また本研究の目的として絶対値を求める必要はなく相対値がわかればよいので膨張に

よる補正は省略した。温度は試料中に Pt-Pt-Rh (13%) の熱電対の先端をそのまま直接浸して測定した。

III. 実 験 結 果

電気伝導度の全測定結果を Table 1, 2 に示す。また電気伝導度と温度の関係は MgF_2 添加の場合を例として示す

Table 1 Electrical conductivity of lead silicate melts (40 mol% SiO_2) with fluoride.

Composition of fluoride (mol%)	Electrical conductivity ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) at temp. ($^{\circ}\text{C}$)				
	1000 $^{\circ}\text{C}$	950 $^{\circ}\text{C}$	900 $^{\circ}\text{C}$	850 $^{\circ}\text{C}$	800 $^{\circ}\text{C}$
LiF	0	0.292	0.232	0.177	0.130
	5	0.348	0.286	0.219	0.160
	10	0.392	—	—	—
NaF	10	0.410	0.353	0.283	0.208
	5	0.360	0.283	0.207	0.148
BaF ₂	10	0.381	0.300	0.231	0.175
	5	0.339	0.271	0.211	0.146
MgF ₂	10	0.371	0.300	0.234	0.180
	5	0.325	0.252	0.189	0.126
CaF ₂	10	0.341	0.270	0.201	0.124
	5	0.398	0.316	0.242	0.192
PbF ₂	9.1	0.438	0.351	0.278	0.213
	16.7	0.615	0.525	0.444	0.363
PbO	9.1	0.397	—	—	—

Table 2 Electrical conductivity of lead silicate melts (60 mol% SiO_2) with fluoride.

Composition of fluoride (mol%)	Electrical conductivity ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) at temp. ($^{\circ}\text{C}$)				
	1000 $^{\circ}\text{C}$	950 $^{\circ}\text{C}$	900 $^{\circ}\text{C}$	850 $^{\circ}\text{C}$	800 $^{\circ}\text{C}$
LiF	0	0.0213	0.0121	0.0063	0.0028
	5	0.069	—	—	—
	10	0.121	0.0940	0.0652	0.0407
NaF	5	0.051	0.0372	0.0228	0.0131
	10	0.110	—	—	—
MgF ₂	2.5	0.0431	0.0272	0.0145	0.0077
	5	0.0646	0.0435	0.0279	0.0153
CaF ₂	10	0.100	0.0696	0.0322	—
	2.5	0.0501	0.0303	0.0167	0.0087
BaF ₂	5	0.0697	0.0457	0.0232	0.0115
	10	0.0722	0.0397	—	—
PbF ₂	2.5	0.0560	0.0373	0.0218	0.0111
	5	0.0789	0.0523	0.0282	0.0164
PbO	10	0.130	0.0848	0.0516	0.0305
	5	0.0914	0.0567	0.0360	0.0203
	10	0.156	0.113	0.0716	0.0440

と、Fig. 2 のようである。温度の上昇とともに電気伝導度は上昇し K の対数と $1/T$ はほぼ直線関係が成立することが明らかである。つぎに 1000 $^{\circ}\text{C}$ における 弗化物添加量と電気伝導度 K との関係を Fig. 3 に示す。これより弗化物の添加量とともに電気伝導度は増大し塩基性側珪酸鉛に弗化物を添加したときの電気伝導度は PbO を添加したときとほとんど同じ効果を与えている。しかし酸性側珪酸鉛に各種弗化物を添加したときの電気伝導度は PbO の約 2 倍あるいはそれ以上の上昇が見られる。これは白石、斎藤ら⁽⁴⁾の粘度測定結果における酸性 slag 中での弗化物の働きが粘度低下に対し著しく、酸化物の約 2 倍の働きをしてお

り、塩基性 slag 中ではそれほど顕著ではないという結果と一致している。また Fig. 3 からわかるように弗化物添加

Fig. 2 Temperature dependence of electrical conductivity of lead silicate melt with MgF_2 .
(a) group: acid melt (60 mol% SiO_2)
(b) group: basic melt (40 mol% SiO_2)

Fig. 3 Relation between electrical conductivity and concentration of the fluorides at 1000 $^{\circ}\text{C}$.

による電気伝導度上昇の割合は 1 価金属弗化物と 2 価金属の弗化物との間にはほとんど差がみられないことがわかる。斎藤ら⁽⁴⁾は CaO-SiO_2 系にアルカリ土類金属の弗化物を添加して (CaF_2 , MgF_2 , BaF_2) 粘度を測定し弗化物の間には差はないと述べているが、本測定結果では弗化物の種類によりかなりの差が現われている。これは融点の影響や弗化物と SiO_2 の反応によるものと思われる。それで弗化物と珪酸との反応についてまづ考察する。

IV. 弗 化 物 と 珪 酸 と の 反 応

弗化物は珪酸塩中の SiO_2 と反応して silicon fluoride と

(4) 白石、斎藤：本誌，29(1965)，614。

silicate を生成することは古くからいわれており⁽⁵⁾, つぎのような反応式が考えられている.

Kumar ら⁽⁶⁾は重量損失の測定結果から乾燥空気中でのこの反応は非常にゆるやかであるが, 湿った雰囲気中では F の減少がかなり速いことを認めている. しかしこれらの報告は重量変化あるいは浴組成の分析結果から F が SiF_4 として揮発するとしているもので, 反応生成物として得られた気体および残渣を直接定量して同定したものではない.

そこで本実験においては PbF_2 と SiO_2 あるいは PbF_2 と鉛珪酸塩との反応によつて生成された気体を赤外線分光光度計で測定し, これを標準 SiF_4 のスペクトルと比較検討し, 反応後残った生成物を赤外線吸収あるいは X 線回折により同定した.

1. 実験方法

標準 SiF_4 の合成にはつぎの方法を用いた⁽⁷⁾. BaCl_2 の水溶液に H_2SiF_6 を加えて得られた BaSiF_6 の沈澱を戸過乾燥し, この BaSiF_6 を Fig. 4 に示す装置の白金ボートに入れ真空中 $300^\circ \sim 500^\circ\text{C}$ で加熱分解させ, SiF_4 のガス圧が約

Fig. 4 Apparatus used for the reaction between silicate and fluoride.

1 atm となつたところで, 赤外線吸収スペクトル用ガセルに注入した. PbF_2 と SiO_2 あるいは PbF_2 と鉛珪酸塩との反応により生成する気体は, 試料を白金ボートに入れ約 1000°C で 1 時間保持することにより採取した. 白金ボート中の残渣およびガスを水中に加水分解させて得られた物質はそれぞれ赤外線吸収スペクトルあるいは X 線回折により同定した.

2. 結 果

Fig. 5(a) は測定波数 $4000 \sim 620 \text{ cm}^{-1}$ 範囲の標準 SiF_4 気体の赤外線吸収スペクトルで, 波数 1025 cm^{-1} に大きな鋭い吸収がある. 従来の文献による SiF_4 の吸収波数を Table 3⁽⁸⁾⁽⁹⁾ に示す. 表中 ν_1, ν_2 振動は四面体 (T_d 型) の伸縮お

よび変角の対象振動で赤外線には不活性である. ν_4 振動は測定範囲外であるため, 結局本実験の赤外線吸収スペクト

Fig. 5 Infrared absorption spectra of standard SiF_4 and resulted gas from the reaction between SiO_2 and PbF_2 .

Table 3 Data of infrared absorption spectra by other observers.

Observer	Wave numbers			
	$\nu_1 (a_1)$	$\nu_2 (e)$	$\nu_3 (f_2)$	$\nu_4 (f_2)$
Jones et al ⁽⁸⁾	800	268	1010	$390 (\text{cm}^{-1})$
Herzberg ⁽⁹⁾	800	260	1022	$420 (\text{cm}^{-1})$

ルでは $\nu_3 (f_2)$ の伸縮振動による吸収のみが現われているものと思われる.

Fig. 5(b) は $\text{PbF}_2\text{-SiO}_2$ 系 ($\text{PbF}_2 : \text{SiO}_2 = 1 : 1$) から発生した気体の赤外線吸収スペクトルである. この吸収波数が 1025 cm^{-1} であるためこの $\text{PbF}_2\text{-SiO}_2$ 系の反応による気体は SiF_4 であろうと推定できる. PbF_2 と SiO_2 の濃度を種々変えて実験を行なつたが 1025 cm^{-1} の吸収のみであつた. また $\text{AlF}_3\text{-SiO}_2$ 系においても同一の波数に吸収が現われ濃度差に応じて吸収量に変化が見られるのみであつた. さらに PbO-SiO_2 系珪酸鉛に PbF_2 を添加したときにも気体の発生があり, 赤外線吸収スペクトルの結果によれば $\text{PbF}_2\text{-SiO}_2$ 系と同様に 1025 cm^{-1} の波数のところのみ吸収が現われたのでこの気体も SiF_4 であると推定できる. Fig. 6(a) は $\text{PbF}_2\text{-SiO}_2$ 系で発生した気体を水中に導いて加水分解させ

(5) W.S. Hamilton: Met. and Chem. Eng., **3** (1915), 8.

(6) D. Kumar et al: Discuss. Faraday Soc., **32** (1961), 147.

(7) 日本化学会: 実験化学講座 (無機化合物の合成と精製)

(8) Jones, Kirby-Smith, Woltz and Nielsen: J. Chem. Phys., **19** (1951), 242.

(9) G. Herzberg: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic, N.Y. 1945.

た際生じる生成物(白色沈澱)の赤外線吸収スペクトルであり, OH 基を含んだ珪酸による吸収線であることが確認さ

Fig. 6 Infrared absorption spectra of reaction product between produced gas and H_2O .

れた. また同 Fig. 6(b) は (a) を 800°C に加熱して得られた物質の赤外線吸収スペクトルであり, これは無水珪酸である. このことは気体 SiF_4 と水との反応により次式のように加水分解して SiO_2 が生成したことを裏付けるものである.

また気体を導入した水溶液の定性分析, すなわち Ba^{2+} イオンを加え, 白色沈澱を生じることにより水溶液中には SiF_6^{2-} イオンが存在していることが確認された. 弗化物と SiO_2 あるいは珪酸塩との反応により発生する気体は赤外線吸収および水中に加水分解させた場合の生成物から SiF_4 が発生していると思われる. SiF_4 の発生があるとして 1000°C における P_{SiF_4} を求める. PbO-SiO_2 系 (SiO_2 60 mol %) に PbF_2 10 mol % 添加したとき

の反応においては

$$\Delta F_{1000^\circ\text{C}}^0 = 6.6 \text{ kcal/mol}^{(10)}$$

$$\text{したがって } K_{1000^\circ\text{C}} = 3.61 \times 10^{-2}$$

いま $a_{\text{PbF}_2} = 0.1 = N_{\text{PbF}_2}$ とし, $a_{\text{SiO}_2} = 0.95 \times 0.9^{(11)}$, $a_{\text{PbO}} = 0.06 \times 0.9^{(11)(12)}$ とみなせば

$$K = \frac{P_{\text{SiF}_4} \cdot a_{\text{PbO}}^2}{a_{\text{PbF}_2}^2 \cdot a_{\text{SiO}_2}}$$

に代入して

$$P_{\text{SiF}_4} = 0.106 \text{ atm}$$

となる.

ところで単に SiO_2 と弗化物の反応では a_{PbO} がさらに小さく, 生成した PbO がただちに silicate を作り

となるので P_{SiF_4} は大きくなるものと推定される.

他の弗化物と SiO_2 の反応における $\Delta F_{1000^\circ\text{C}}^0$ を示すとつぎのようになる.

$\text{AlF}_3 + \text{SiO}_2$ のときは $\Delta F_{1000^\circ\text{C}}^0 < 0$ で P_{SiF_4} が大きいことがわかり, この反応は速く, 800°C になれば反応ははじまり平衡になる時間が短時間であることを重量変化測定(熱天秤)により認めた.

前記の計算および実験結果から弗化物と SiO_2 の反応により SiF_4 の発生があることが決定できた. しかし塩化物と SiO_2 との反応によって生成する気体には SiCl_4 の他にも Oxychlorides⁽¹⁴⁾ が存在することが認められているので弗化物と SiO_2 の反応によつて生成する気体にも (SiOF_2)_n の Oxyfluorides が存在する可能性があると考えられるので, つぎの実験を試みた. silicon oxychlorides には種々あるがこれらがほとんど 400°C 以下の沸点であることを考えて Fig. 4 の装置を改良して補助ヒーター (500°C) および空気乾燥装置をつけ, アスピレーターで引きながら白金ルツボ

Fig. 7 Infrared absorption spectra of glass (a) and crystal (b) of $\text{PbF}_2\text{-SiO}_2$ system.

中の試料を溶融した. 補助ヒーターから出た気体を(ドライアイス+アセトン)の2段のトラップで急冷したが, 固

(14) T. W. Mellor: Silicon (VI) 975.

(10) 日本金属学会: 非鉄製錬(新制金属講座)

(11) F. D. Richardson and L. E. Webb: Bull. Inst. Min. Metal., 64 (1955), 529.

(12) 伊藤, 柳ヶ瀬, 杉之原: 日本鉱業会誌, Vol. 82, No. 933 (1966), 31.

(13) Rechnungsunterlagen für das Metallhüttenmännisch Seminar 1954.

体および液体の存在は認められなかった。したがって弗化物と SiO_2 の反応では $(\text{SiOF}_2)_n$ は生成しないものと思われる。

Fig.8 Infrared absorption spectra of the $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ compound.

Fig.9 X-ray diffraction patterns obtained from the product of the reaction between SiO_2 and PbF_2 .

- (a) $\text{PbF}_2 : \text{SiO}_2 = 1 : 2$
 (b) $\text{PbF}_2 : \text{SiO}_2 = 1 : 1$
 (c) $\text{PbF}_2 : \text{SiO}_2 = 2 : 1$

Fig.7 は PbF_2 - SiO_2 系を 1000°C 1 hr 加熱して得られた白金ボート中の残渣の赤外線吸収スペクトルであり、この

吸収スペクトルと同じ吸収線が Fig.8 のように $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物でも得られている。(a)は $\text{PbF}_2 : \text{SiO}_2 = 1 : 2$ から生成したガラス状の珪酸鉛であり、(b)は $\text{PbF}_2 : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ から生成した結晶状試料残渣であり Fig.8 の $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物と全く同一である。Fig.9 は白金ルツボ中残渣の X 線回折線図であり、この場合にも $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系の化合物であることを確認した。(a),(b),(c)はそれぞれ $\text{PbF}_2 : \text{SiO}_2$ を 1:2, 1:1, 2:1 に配合した試料である。

SiF_4 の発生と考え合すると

の反応式が考えられ、 $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ の化合物が生成 すると思われる。

V. 考 察

以上 SiO_2 と弗化物との反応実験から、 AlF_3 , PbF_2 添加のときは明らかに SiO_2 と反応し、 SiF_4 ガスが発生する結果、 SiO_2 が減少し陽イオンが増加するため原系珪酸鉛の組成が変動することとなり、電気伝導度の測定値が変化 する恐れがある。しかし AlF_3 , PbF_2 をのぞいた他の弗化物添加のものは、水分が存在しないかぎり SiO_2 との反応は少 なく、分析結果からも弗素の減少量が非常に少ないことを 確認した。また PbF_2 添加のときでも、測定時間が割に短 いために、弗素の減少量は添加量の 10% 程度であり、さ らに添加量が少ないので珪酸塩組成の変化は小さく、電気 伝導度にもさほど大きな変化を与えない。それで以下電気 伝導度におよぼす反応の影響はほとんどないものとして考 察する。

熔融スラグあるいは熔融珪酸塩において電気伝導度は、 温度上昇とともに増加しているがこれに弗化物を添加して もこの傾向に変化はない。Fig.3 に示したように弗化物添 加量とともに電気伝導度は増大している。易動度の大きい 陽イオンが増加して電気伝導度は上昇するが本測定結果の 場合添加量が少ないので電気伝導にあづかっている陽イオ ンの多くが Pb イオンであるため、添加された少数の陽イ オンの影響は小さいと思われる。弗化物添加により電導度 が上昇する理由としては、融点が大きく低下すること、お よび粘度の低下が大きく電気伝導度に寄与するものと思わ れる。過去における多くの粘度測定の結果から弗化物は、 粘度を低下させることがわかっており、その理由として弗 化物の働きは network を切断するという説と稀釈剤として 陰イオン間の静電的相互作用をゆるめるという説がある。 弗化物添加により network が切断されると考えた場合 flowunit が小さくなるので当然粘度は低下するものと考え られる。弗化物が network を切るとすれば粘度低下に対し てつぎに示すように 2 価金属の弗化物 1 mol の添加は、1 価金属の弗化物 2 mol に相当する作用をしなければならないことになる。

スラグのように粘度の大きな溶液においては主として粘度低下が電導度上昇に寄与するものとすれば、電気伝導度も2価金属の弗化物と1価金属の弗化物の間に2倍程度の差があるものと考えられる。しかし本測定結果によると電気伝導度上昇は、1価金属弗化物と2価金属弗化物の間にそれほど大きな差がないから、弗化物によるSi-O-Siのchainを切断するという説にしたがうと矛盾する。稀釈剤として働くと考えて説明しているBáak⁽¹⁵⁾らは陰イオン間の相互作用による静電的な力の減少が粘度低下に寄与するものとしている。さらにPbO-SiO₂系に1価、2価金属酸化物を添加した場合、つぎのようになると考えられている。

すなわち2価金属酸化物添加のように金属イオンがブリッジ的に結合する場合と、ブリッジ的でない1価金属酸化物添加の場合にはかなりの差があることが認められている。したがって弗化物添加の場合Báakらが示したように

となれば1価金属酸化物添加と同型の構造となりO—M—Oのブリッジが弗化物添加により減少する結果粘度が低下すると思われる。またこの場合には1価金属弗化物と2価金属弗化物は粘度の低下にほとんど同等に寄与するものと思われ、そのため電気伝導度におよぼす影響も差が小さいと考えられ、本実験結果とも一致する。酸性側ではPbF₂はPbOと比較して約2倍で電気伝導度を上昇させるのに対し塩基性側ではPbOとほぼ同等の作用をしている。この説明としてKozakevitch⁽¹⁶⁾, Kumar⁽⁶⁾らは弗化物は酸性側ではnetworkのchainの切断によるものとし、塩基性側では単にイオン解離することが粘度の低下に寄与するものとしている。電導度が粘度低下によるとすれば、この説明によく合致する。しかし稀釈剤として働くと考えても、前述のように粘度が小さくなり電気伝導度も上昇する。この考え方においても、酸性側では原系の粘度が大きいため、弗化物で稀釈されると粘度は大きく低下し、塩基性側では原系の粘度が相当に小さいため粘度低下はそれほど大きく現われない。その結果として酸性側での効果の割合と塩基性側での効果の割合が変わり、電気伝導度の増加に寄与する割合も変ってくるものと考察できる。それで粘度の測定や電気伝導度の測定のみから弗化物添加によるSi-O-Si bondの切断によるものとするか、またはsilicate anionの大きさを变化させることなく稀釈剤としてのみ働きsilicate anion間の静電的な相互作用を小さくすることが原因であるかどうかを推定することはできない。

(15) Báak and Ölander: Acta Chem. Scand., **9**(1955), 1350.

(16) P.Kozakevitch: Rév. Met., **51**(1954), 118.